

537 813

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055843 A1

(51) 国際特許分類: H01G 9/04, 9/048
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015501
(22) 国際出願日: 2003年12月3日 (03.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-361642
2002年12月13日 (13.12.2002) JP
特願2003-062000 2003年3月7日 (07.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP];
〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目5番5号
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高谷 和宏

(TAKATANI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 矢野 睦 (YANO, Mutsumi) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 木本 衛 (KI-MOTO, Mamoru) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 松川 克明 (MATSUKAWA, Katsuaki); 〒550-0003 大阪府 大阪市 西区京町堀1丁目3番3号 肥後橋パークビル 松川特許事務所 Osaka (JP).

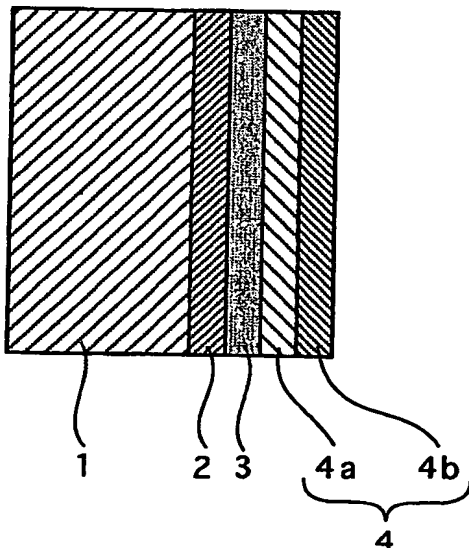
(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサ及びその製造方法



(57) Abstract: A solid electrolytic capacitor comprises a dielectric layer, an electrolyte layer, and a cathode sequentially formed on an anode composed of at least one or more metals selected among tantalum, niobium, titanium, and tungsten. The cathode has a mixed layer containing a first material composed of silver particles having an average particle diameter (a median diameter) of 2 μm or more, a second material composed of conductive carbon particles and/or silver particles having an average particle diameter (a median diameter) of 1 μm or less, and a binder.

(57) 要約: タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極の上に、誘電体層と、電解質層と、陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、平均粒径 (メジアン径) が2 μm 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び/又は平均粒径 (メジアン径) が1 μm 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を有している。

WO 2004/055843 A1

明 細 書

固体電解コンデンサ及びその製造方法

技術分野

この発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極に誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、陰極を改善し、高周波領域における等価直列抵抗（E S R）を小さくした点に特徴を有するものである。

背景技術

従来からパーソナルコンピュータ等において、固体電解コンデンサが利用されている。

また、近年においては、パーソナルコンピュータにおけるC P Uの高周波数化により、瞬時に回路に電流を供給する必要があるため、高周波領域における等価直列抵抗が小さい固体電解コンデンサの開発が望まれている。

ここで、上記の固体電解コンデンサとしては、一般に、タンタル等の金属からなる陽極にその酸化物からなる誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層されたものが用いられている。

また、この固体電解コンデンサの陰極としては、一般に、上記の電解質層の上に、カーボン層と銀層との2層が積層されたものが用いられている。

しかし、このようにカーボン層と銀層とを積層させた陰極においては、カーボン層と銀層とが異なる性質を有しているため、カーボン層と銀層との間の接触抵抗が大きくなり、これにより高周波領域における等価直列抵抗が大きくなるという問題があった。

このため、近年においては、特開平10-242000号公報に示されるよう

に、電解質層上に、陰極として、カーボン層と、カーボンと銀との混合層と、銀層との3層を設けて、高周波領域における等価直列抵抗を低減化させるようにした固体電解コンデンサが提案されている。

しかし、発明者らが検討した結果、上記のように電解質層上に、陰極として、カーボン層と、カーボンと銀との混合層と、銀層との3層を設けた場合、カーボンと銀との混合層と銀層との間の接触抵抗が大きくなり、依然として高周波領域における等価直列抵抗を十分に低減化させることができなかった。

発明の開示

この発明は、固体電解コンデンサにおける上記のような問題を解決することを課題とするものであり、固体電解コンデンサ内における接触抵抗等を低減させ、高周波領域における等価直列抵抗の小さい固体電解コンデンサが得られるようにすることを目的とする。

この発明における固体電解コンデンサにおいては、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極の上に、誘電体層と、電解質層と、陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、平均粒径（メジアン径）が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を有している。

そして、上記の固体電解コンデンサのように、電解質層の上に陰極として、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又はメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を設けると、この混合層において、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料の間に、導電性炭素粒子やメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料が入り込み、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記の電解質層との密着性も向上して、その接触抵抗も低減されるようになり、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少する。

また、上記の固体電解コンデンサにおいては、上記の陰極において、上記の電解質層と上記の混合層との間にカーボン層を設けるようにしてもよい。

そして、このように電解質層の上にカーボン層を形成し、このカーボン層の上に、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又はメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を設けると、上記のように混合層において、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料の間に、導電性炭素粒子やメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料が入り込んで、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記のカーボン層との密着性も向上して、接触抵抗も低減されるようになり、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少する。

また、上記の固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層中において、導電性炭素粒子やメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料の量が少ないと、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料の間に、導電性炭素粒子やメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料が十分に入り込まなくなって、上記のような効果が十分に得られなくなる。一方、上記の第2材料の量が多くなりすぎると、粒径の大きな第1材料の量が少なくなって、電気が流れるのに多くの接触部分を通過するようになって、粒子間の接触抵抗が大きくなって、等価直列抵抗が大きくなる。このため、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量を $0.5\sim 40\text{wt}\%$ の範囲にすることが好ましく、より好ましくは、 $3\sim 40\text{wt}\%$ の範囲になるようにする。

ここで、上記の固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層に用いるメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子を粉砕によって得ることは困難であるため、このようなメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子を得るにあたっては、メジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を還元させるようにすることが好ましい。

そして、上記のメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子を含有する混合層を得るにあたって、混合層中にメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を含有させ、この酸化銀粒子を還元させるようにする。

ここで、混合層中にメジアン径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を含有させて、この酸化銀粒子を還元させるにあたっては、例えば、 160°C 以上の温度で熱処理することが望ましい。

また、上記の固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料の銀粒子及び第2材料の銀粒子における接触面積を大きくして、混合層内の導電性を高め、等価直列抵抗を減少させるためには、上記の第1材料の銀粒子及び／又は第2材料の銀粒子として、長さに対する厚みが非常に小さい鱗片状のものをを用いることが好ましい。

そして、第1材料として鱗片状の銀粒子を用いる場合には、最大長の中央値が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上になったものをを用いるようにし、また第2材料として鱗片状の銀粒子を用いる場合には、最大長の中央値が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になったものをを用いるようにする。なお、これらの銀粒子における最大長とは、粒子の外周の2点間に引いた線分の最大長さである。また、最大長の中央値とは、これらの粒子の最大長の累積分布曲線における累積値が50%になった時の長さである。

また、上記の鱗片状になった各銀粒子の厚み d に対する最大長 L の比(L/d)が小さいと、第1材料の銀粒子及び第2材料の銀粒子における接触面積を大きくして、等価直列抵抗をさらに減少させることが困難になる一方、上記の比(L/d)が大きくなりすぎると、これらの銀粒子の表面を覆う結着材の量が多くなって、等価直列抵抗を減少させることが困難になるため、厚み d に対する最大長 L の比(L/d)が4～100の範囲である鱗片状の銀粒子を用いることが好ましい。

ここで、上記のように第1材料として、最大長の中央値が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上になった鱗片状の銀粒子を用いた場合や、第2材料として最大長の中央値が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になったもの鱗片状の銀粒子を用いた場合においても、前記の固体電解コンデンサの場合と同様に、上記の混合層中における第2材料の量が少ないと、第1材料の間に第2材料が十分に入り込まなくなると、上記のような効果が十分に得られなくなる。一方、上記の第2材料の量が多くなりすぎると、第1材料の量が少なく

なって、電気が流れるのに多くの接触部分を通過するようになり、粒子間の接触抵抗が大きくなって、等価直列抵抗が大きくなる。このため、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量を0.5～40wt%の範囲にすることが好ましく、より好ましくは、3～40wt%の範囲になるようにする。

また、上記の最大長の中央値が1 μ m以下になったもの鱗片状の銀粒子もメジアン径が1 μ m以下の銀粒子と同様に、粉碎によって得ることは困難であるため、このような最大長の中央値が1 μ m以下になったもの鱗片状の銀粒子を得るにあたっては、最大長の中央値が1 μ m以下になったもの鱗片状の酸化銀粒子を還元させるようにすることが好ましい。

そして、最大長の中央値が1 μ m以下になったもの鱗片状の酸化銀粒子をを含有する混合層を得るにあたって、混合層中に最大長の中央値が1 μ m以下になったもの鱗片状の酸化銀粒子を含有させ、この酸化銀粒子を還元させるようにする。

ここで、混合層中に最大長の中央値が1 μ m以下になったもの鱗片状の酸化銀粒子をを含有させて、この酸化銀粒子を還元させるにあたっては、例えば、160℃以上の温度で熱処理することが望ましい。

また、第2材料に用いる上記の導電性炭素粒子としては、例えば、カーボンブラックや黒鉛を用いることができるが、特に、カーボンブラックと黒鉛とを混合させて用いることが好ましい。

また、上記の混合層に用いる結着材としては、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができるが、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これは、結着材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種を用いると、上記の第1の固体電解コンデンサにおいては、上記のカーボン層と混合層との密着性が、また上記の第2の固体電解コンデンサにおいては、上記の電解質層と混合層との密着性がさらに向上して、高周波領域における等価直列抵抗がさらに低下するためである。

図面の簡単な説明

図 1 は、この発明の実施形態 1 に係る固体電解コンデンサの断面説明図である。

図 2 は、この発明の実施形態 2 に係る固体電解コンデンサの断面説明図である。

図 3 は、比較例 1 において作製した固体電解コンデンサの断面説明図である。

図 4 は、比較例 2 において作製した固体電解コンデンサの断面説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施形態に係る固体電解コンデンサを添付図面に基づいて説明する。

(実施形態 1)

実施形態 1 の固体電解コンデンサは、図 1 に示すように、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも 1 種以上の金属からなる陽極 1 が陽極酸化されて、この陽極 1 の表面に酸化物からなる誘電体層 2 が形成され、この誘電体層 2 の上に、導電性高分子や二酸化マンガンをういた電解質層 3 が形成され、この電解質層 3 の上に陰極 4 が形成された構造になっている。

そして、この実施形態 1 の固体電解コンデンサにおいては、上記の陰極 4 として、上記の電解質層 3 の上にカーボン層 4 a を形成すると共に、このカーボン層 4 a の上に、メジアン径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子及び／又はメジアン径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料と、結着材とを含む混合層 4 b とを形成している。

なお、上記のメジアン径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料に代えて、第 1 材料として、最大長の中央値が $2\ \mu\text{m}$ 以上になった鱗片状の銀粒子を用いるようにしたり、また上記のメジアン径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料に代えて、第 2 材料として、最大長の中央値が $1\ \mu\text{m}$ 以下になった鱗片状の銀粒子を用いるようにすることができる。

(実施形態 2)

実施形態 2 の固体電解コンデンサにおいても、図 2 に示すように、タンタル、

ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも１種以上の金属からなる陽極１が陽極酸化されて、この陽極１の表面に酸化物からなる誘電体層２が形成され、この誘電体層２の上に、導電性高分子や二酸化マンガン等を用いた電解質層３が形成され、この電解質層３の上に陰極４が形成された構造になっている。

そして、この実施形態２の固体電解コンデンサにおいては、上記の陰極４として、上記の電解質層３の上に、カーボン層４aを形成することなく、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第１材料と、導電性炭素粒子及び／又はメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第２材料と、結着材とを含む混合層４bだけを形成している。

なお、この実施形態２の固体電解コンデンサにおいても、上記のメジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第１材料に代えて、第１材料として、最大長の中央値が $2\mu\text{m}$ 以上になった鱗片状の銀粒子を用いるようにしたり、また上記のメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第２材料に代えて、第２材料として、最大長の中央値が $1\mu\text{m}$ 以下になった鱗片状の銀粒子を用いるようにすることができる。

（実施例）

以下、この発明の実施例に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法について具体的に説明すると共に、この発明の実施例に係る固体電解コンデンサにおいては、高周波領域における等価直列抵抗が大きく低下することを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

（実施例A1）

実施例A1の固体電解コンデンサは、上記の実施形態１に示す固体電解コンデンサの構成になっている。

ここで、この固体電解コンデンサにおいては、陽極１にタンタル焼結体を用い、この陽極１を陽極酸化させて、その表面に酸化膜からなる誘電体層２を形成し、

この誘電体層 2 の上に、電解重合等によって得られる導電性高分子のポリピロールからなる電解質層 3 を形成し、この電解質層 3 の上に陰極 4 を形成するようにした。

そして、上記のように電解質層 3 の上に陰極 4 を形成するにあたっては、先ず電解質層 3 の上に、黒鉛を 5 w t %、水を 90 w t %、結着材としてのカルボキシメチルセルロースを 5 w t % の割合で混合したカーボンペーストを塗布し、これを 150℃で 30 分間乾燥させて、電解質層 3 の上にカーボン層 4 a を形成した。

一方、略球状でメジアン径が 3 μ m の銀粒子と、略球状でメジアン径が 0.5 μ m の酸化銀 (I) Ag_2O 粒子とを 95 : 5 の重量比で混合させた混合物 88 重量部に対して、結着材としてポリイミド樹脂の一種であるポリアミドイミドを 5 重量部、溶剤の γ -ブチロラクトンを 7 重量部の割合で混合させて混合層用ペーストを作製した。

そして、上記の混合層用ペーストを上記のカーボン層 4 a の上に塗布し、これを 160℃で 30 分間乾燥させると共に上記の酸化銀 (I) Ag_2O 粒子を還元させ、メジアン径が 3 μ m の銀粒子とメジアン径が 0.5 μ m の銀粒子とが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4 b を形成した。

(実施例 A 2)

実施例 A 2 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストの作製において、上記のメジアン径が 0.5 μ m の酸化銀 (I) Ag_2O 粒子に代えて、略球状でメジアン径が 0.5 μ m の酸化銀 (II) AgO 粒子を用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、メジアン径が 3 μ m の銀粒子とメジアン径が 0.5 μ m の銀粒子とが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4 b を形成した。

(実施例 A 3)

実施例 A 3 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストの作製において、上記のメジアン径が 0.5

μm の Ag_2O 粒子に代えて、カーボンプラックの1種であるメジアン径が0.05 μm のアセチレンブラックを用い、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、メジアン径が3 μm の銀粒子とメジアン径が0.05 μm のアセチレンブラックとが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層4bを形成した。

(実施例A4)

実施例A4の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例A1の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストの作製において、略球状でメジアン径が3 μm の銀粒子と、略球状でメジアン径が0.5 μm の Ag_2O 粒子と、メジアン径が0.05 μm のアセチレンブラックとを95:2.5:2.5の重量比で混合させた混合物を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、メジアン径が3 μm の銀粒子とメジアン径が0.5 μm の銀粒子とメジアン径が0.05 μm のアセチレンブラックとが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層4bを形成した。

(実施例B1)

実施例B1の固体電解コンデンサは、上記の実施形態2に示す固体電解コンデンサの構成になっている。

ここで、この実施例B1の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例A1の固体電解コンデンサにおいて、上記のポリピロールからなる電解質層3の上に陰極4を形成するにあたり、カーボン層4aを設けないようにし、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、上記の電解質層3の上に、メジアン径が3 μm の銀粒子とメジアン径が0.5 μm の銀粒子とが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層4bからなる陰極4を形成した。

(比較例1)

比較例1の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例A1の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストに代えて、略球状でメジアン径が3 μm の銀粒子88重量部に対して、ポリアミドイミドを5重量部、溶剤の γ -ブチロラクト

ンを7重量部の割合で混合させた銀ペーストを使用し、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様にし、図3に示すように、メジアン径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子がポリアミドイミドによって結着された銀層4cを形成した。

(比較例2)

比較例2の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例A3の固体電解コンデンサの場合と同様にして、略球状でメジアン径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子とメジアン径が $0.05\mu\text{m}$ のアセチレンブラックとがポリアミドイミドとが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層4bを形成した後、図4に示すように、この混合層4bの上に、メジアン径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子88重量部に対して、ポリアミドイミドを5重量部、溶剤の γ -ブチロラクトンを7重量部の割合で混合させた銀ペーストを塗布し、これを 150°C で30分間乾燥させて、混合層4bの上に銀層4cを形成した。

次に、上記のように作製した実施例A1～A4、実施例B1及び比較例1、2の各固体電解コンデンサを用い、それぞれ周波数 100kHz での等価直列抵抗(E S R)を等価直列抵抗メータにより測定し、各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(E S R)を、実施例A1の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(E S R)を100とした指数で下記の表1に示した。

(表1)

	実施例					比較例	
	A1	A2	A3	A4	B1	1	2
E S R	100	100	102	97	102	160	150

この結果から明らかなように、陰極4として、電解質層3の上にカーボン層4aと、メジアン径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子やメジアン径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料とを含む混合層4bを設けた実施例A1～A4の固体電解コンデンサや、電解質層3の上にカーボン層4aを

設けずに、直接上記の混合層 4 b を設けた実施例 B 1 の固体電解コンデンサは、上記の混合層 4 b に代えてメジアン径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子だけが含まれた銀層 4 c を形成した比較例 1 の固体電解コンデンサや、上記の混合層 4 b の上にさらにメジアン径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子だけが含まれた銀層 4 c を形成した比較例 2 の固体電解コンデンサに比べて、E S R が大きく低減された。

また、上記の実施例 A 1 ～ A 4 及び実施例 B 1 の固体電解コンデンサを比較すると、導電性炭素粒子であるアセチレンブラックだけを第 2 材料に用いた実施例 A 3 の固体電解コンデンサに比べて、メジアン径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子を含む第 2 材料を用いた固体電解コンデンサの方が E S R が低減されており、特に、第 2 材料として、メジアン径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子と導電性炭素粒子であるアセチレンブラックとの両方を含むものを用いた実施例 A 4 の固体電解コンデンサにおいて、さらに E S R が低減されていた。

(実施例 A 5, A 6)

実施例 A 5, A 6 においては、上記の実施例 A 3 における固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層 4 b に含有させる導電性炭素粒子の種類を変更し、それ以外は、上記の実施例 A 3 の場合と同様にして、実施例 A 5, A 6 の各固体電解コンデンサを作製した。

ここで、導電性炭素粒子として、実施例 A 5 においては、メジアン径が $5\ \mu\text{m}$ の黒鉛を用い、また実施例 A 6 においては、メジアン径が $0.05\ \mu\text{m}$ のアセチレンブラックとメジアン径が $5\ \mu\text{m}$ の黒鉛とを 1 : 1 の重量比で混合させたものを用いた。

そして、このように作製した実施例 A 5, A 6 の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 $100\ \text{kHz}$ での等価直列抵抗 (E S R) を測定し、実施例 A 5, A 6 の各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (E S R) を、上記の実施例 A 3 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (E S R) を 100 とした指数で下記の表 2 に示した。

(表 2)

	導電性炭素粒子の種類	E S R
実施例 A3	アセチレンブラック	100
実施例 A5	黒鉛	105
実施例 A6	アセチレンブラック+黒鉛	97

この結果、混合層 4 b に含有させる導電性炭素粒子に、黒鉛やアセチレンブラックと黒鉛とを混合させたものを用いた実施例 A 5, A 6 の固体電解コンデンサにおいても、アセチレンブラックを用いた実施例 A 3 の固体電解コンデンサと同様に、比較例 1, 2 の固体電解コンデンサに比べて、E S R が大きく低減されていた。

また、混合層 4 b に含有させる導電性炭素粒子に、粒径の大きな黒鉛だけを用いた実施例 A 5 の固体電解コンデンサよりも、粒径の小さなアセチレンブラックを含むものを用いた固体電解コンデンサの方が E S R が低減されており、特に、粒径の小さなアセチレンブラックと粒径の大きな黒鉛とを混合させたものを用いた実施例 A 6 の固体電解コンデンサでは、さらに E S R が低減された。

(実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4)

実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4 においては、上記の実施例 A 1 における固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層用ペーストに添加させる Ag_2O 粒子のメジアン径を変更させて、上記の混合層 4 b 中において、前記のメジアン径が $3\mu m$ の銀粒子と混合させる小粒径の銀粒子のメジアン径を変更させ、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4 の各固体電解コンデンサを作製した。

ここで、実施例 A 7 においてはメジアン径が $0.1\mu m$ の Ag_2O 粒子を、実施例 A 8 においてはメジアン径が $1.0\mu m$ の Ag_2O 粒子を、比較例 3 においてはメジアン径が $1.5\mu m$ の Ag_2O 粒子を、比較例 4 においてはメジアン径

が $2.0 \mu\text{m}$ の Ag_2O 粒子を用いた。そして、前記のように 160°C で 30 分間乾燥させて、これらの Ag_2O 粒子を銀粒子に還元させた場合、それぞれ還元前と同じメジアン径になった銀粒子が含有されるようになった。

そして、このように作製した実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4 の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 100 kHz での等価直列抵抗 (ESR) を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を 100 とした指数で下記の表 3 に示した。

(表 3)

	Ag_2O の平均粒径 (μm)	ESR
実施例 A 7	0.1	98
実施例 A 1	0.5	100
実施例 A 8	1	110
比較例 3	1.5	150
比較例 4	2	160

この結果、混合層 4 b において、メジアン径が $3 \mu\text{m}$ の銀粒子と混合させる小粒径の銀粒子のメジアン径を $1 \mu\text{m}$ 以下にした実施例 A 1, A 7, A 8 の各固体電解コンデンサは、メジアン径が $3 \mu\text{m}$ の銀粒子と混合させる小粒径の銀粒子のメジアン径が $1 \mu\text{m}$ を超える比較例 3, 4 の各固体電解コンデンサに比べて、ESR が大きく低減されていた。

(実施例 A 9 ~ A 18)

実施例 A 9 ~ A 18 においては、混合層 4 b を設けるにあたり、上記の実施例 A 4 における固体電解コンデンサと同様に、メジアン径が $3 \mu\text{m}$ の銀粒子と、メジアン径が $0.5 \mu\text{m}$ の Ag_2O 粒子と、メジアン径が $0.05 \mu\text{m}$ のアセチレンブラックとを混合させるようにし、これらの重量比を変更させた。

そして、実施例 A 9 では 99.75 : 0.125 : 0.125 に、実施例 A 10 では 99.5 : 0.25 : 0.25 に、実施例 A 11 では 99 : 0.5 : 0.5 に、実施例 A 12 では 98 : 1 : 1 に、実施例 A 13 では 97 : 1 : 2 に、実施例 A 14 では 90 : 5 : 5 に、実施例 A 15 では 80 : 15 : 5 に、実施例 A 16 では 60 : 35 : 5 に、実施例 A 17 では 55 : 40 : 5 に、実施例 A 18 では 50 : 45 : 5 にし、それ以外は、上記の実施例 A 4 の場合と同様にして、実施例 A 9 ~ A 18 の各固体電解コンデンサを作製した。

ここで、このように作製した実施例 A 9 ~ A 18 の各固体電解コンデンサにおいては、メジアン径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子からなる第 1 材料と、 Ag_2O 粒子が還元されたメジアン径が $0.5\ \mu\text{m}$ の銀粒子とアセチレンブラックとからなる第 2 材料との合計量に対する上記の第 2 材料の重量比率 $W\ (\text{wt}\%)$ は、上記の混合時の重量比率と殆ど変化せず、実施例 A 9 では $0.25\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 10 では $0.5\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 11 では $1\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 12 では $2\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 13 では $3\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 14 では $10\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 15 では $20\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 16 では $40\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 17 では $45\ \text{wt}\%$ 、実施例 A 18 では $50\ \text{wt}\%$ になっており、また前記の実施例 A 4 では $5\ \text{wt}\%$ になっていた。

そして、このように作製した実施例 A 9 ~ A 18 の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 $100\ \text{kHz}$ での等価直列抵抗 (ESR) を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を、上記の実施例 A 4 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を 100 とした指数で下記の表 4 に示した。

(表 4)

	重量比			W (wt%)	E S R
	3 μ m 銀粒子	0.5 μ m Ag ₂ O	アセチレン ブラック		
実施例 A 9	99.75	0.125	0.125	0.25	145
実施例 A10	99.5	0.25	0.25	0.5	115
実施例 A11	99	0.5	0.5	1	105
実施例 A12	98	1	1	2	105
実施例 A13	97	1	2	3	100
実施例 A 4	95	2.5	2.5	5	100
実施例 A14	90	5	5	10	102
実施例 A15	80	15	5	20	102
実施例 A16	60	35	5	40	103
実施例 A17	55	40	5	45	135
実施例 A18	50	45	5	50	140

この結果、メジアン径が 3 μ m の銀粒子からなる第 1 材料と、メジアン径が 0.5 μ m の銀粒子とアセチレンブラックとからなる第 2 材料との合計量に対する上記の第 2 材料の重量比率 W が 0.5 ~ 40 wt % の範囲になった実施例 A 4, A 10 ~ A 16 の各固体電解コンデンサは、上記の重量比率 W が 0.25 wt % になった実施例 A 9 の固体電解コンデンサや、上記の重量比率 W が 40 wt % を越えた実施例 A 17, A 18 の固体電解コンデンサに比べて、E S R が大きく低減されており、特に、上記の重量比率 W が 3 ~ 40 wt % の範囲になった実施例 A 4, A 13 ~ A 16 の各固体電解コンデンサにおいては E S R がさらに低減されていた。

(実施例 A 19, A 20 及び比較例 5)

実施例 A 1 9, A 2 0 及び比較例 5 においては、上記の実施例 A 1 における固体電解コンデンサの製造において、前記の混合層用ペーストを乾燥させるにあたり、その乾燥温度だけを変更し、実施例 A 1 9 では 1 7 0 °C に、実施例 A 2 0 では 1 8 0 °C に、比較例 5 では 1 5 0 °C にし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 1 9, A 2 0 及び比較例 5 の各固体電解コンデンサを作製した。なお、前記の混合層用ペーストを乾燥させるにあたり、比較例 5 のように乾燥温度を 1 5 0 °C にすると、前記の混合層用ペースト中における上記の Ag_2O 粒子が十分に銀粒子に還元されなかった。

そして、このように作製した実施例 A 1 9, A 2 0 及び比較例 5 の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 1 0 0 k H z での等価直列抵抗 (E S R) を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (E S R) を、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (E S R) を 1 0 0 とした指数で下記の表 5 に示した。

(表 5)

	乾燥温度 (°C)	E S R
比較例 5	150	150
実施例 A 1	160	100
実施例 A19	170	100
実施例 A20	180	100

この結果、上記のように Ag_2O 粒子を含む混合層用ペーストを乾燥させるにあたり、乾燥温度を 1 6 0 °C 以上にして、混合層用ペースト中における Ag_2O 粒子を十分に銀粒子に還元させた実施例 A 1, A 1 9, A 2 0 の各固体電解コンデンサは、乾燥温度が 1 5 0 °C で混合層用ペースト中における Ag_2O 粒子が十分に銀粒子に還元されなかった比較例 5 の固体電解コンデンサに比べて、E S R が大きく低減していた。

(実施例 A 1 a, A 1 b, A 1 c 及び比較例 1 a, 1 b, 1 c)

実施例 A 1 a, A 1 b, A 1 c においては、上記の実施例 A 1 における固体電解コンデンサの製造において、前記の混合層用ペーストの作製に用いる結着材の種類を変更させるようにした。

そして、実施例 A 1 a においては、結着材としてエポキシ樹脂を用いると共に溶剤にジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いるようにし、実施例 A 1 b においては、結着材としてポリエステル樹脂を用いると共に溶剤にシクロヘキサノンを用いるようにし、実施例 A 1 c においては、結着材としてフェノール樹脂を用いると共に溶剤にプロピレングリコールを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 1 a, A 1 b, A 1 c の各固体電解コンデンサを作製した。

また、比較例 1 a, 1 b, 1 c においては、上記の比較例 1 における固体電解コンデンサの製造において、前記の混合層用ペーストに用いる結着材の種類を変更させるようにした。

そして、比較例 1 a においては、結着材としてエポキシ樹脂を用いると共に溶剤にジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いるようにし、比較例 1 b においては、結着材としてポリエステル樹脂を用いると共に溶剤にシクロヘキサノンを用いるようにし、比較例 1 c においては、結着材としてフェノール樹脂を用いると共に溶剤にプロピレングリコールを用いるようにし、それ以外は、上記の比較例 1 の場合と同様にして、比較例 1 a, 1 b, 1 c の各固体電解コンデンサを作製した。

そして、このように作製した実施例 A 1 a, A 1 b, A 1 c 及び比較例 1 a, 1 b, 1 c の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 100 kHz での等価直列抵抗 (ESR) を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を 100 とした指数で下記の表 6 に示した。

(表 6)

	結着剤の種類	E S R
実施例 A1	ポリアミドイミド	100
実施例 A1a	エポキシ樹脂	105
実施例 A1b	ポリエステル樹脂	105
実施例 A1c	フェノール樹脂	160
比較例 1	ポリアミドイミド	160
比較例 1a	エポキシ樹脂	165
比較例 1b	ポリエステル樹脂	165
比較例 1c	フェノール樹脂	200

この結果、混合層用ペーストに用いる結着材の種類を変更させた場合においても、実施例 A 1 a, A 1 b, A 1 c の固体電解コンデンサは、同じ結着材を用いた比較例 1 a, 1 b, 1 c の固体電解コンデンサに比べて、E S R が大きく低減していた。

また、結着材の種類による E S R の値を比較すると、結着材にポリアミドイミド（ポリイミド樹脂）やエポキシ樹脂やポリエステル樹脂を用いた場合には、フェノール樹脂を用いた場合に比べて、E S R が大きく低減していた。

(実施例 C 1 ～ C 3)

実施例 C 1 ～ C 3 においては、上記の実施例 A 4 における固体電解コンデンサの混合層 4 b に含まれる、略球状でメジアン径が $3 \mu\text{m}$ の銀粒子からなる第 1 材料及び略球状でメジアン径が $0.5 \mu\text{m}$ の銀粒子からなる第 2 材料を変更させるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 4 の場合と同様にして、実施例 C 1 ～ C 3 の各固体電解コンデンサを作製した。

ここで、実施例 C 1 においては、上記の第 1 材料に、最大長 L の中央値が $3 \mu\text{m}$ 、厚み d に対する最大長 L の比 (L/d) が 20 になった鱗片状の銀粒子を用

い、上記の第2材料に、最大長 L の中央値が $0.5\mu\text{m}$ 、厚み d に対する最大長 L の比(L/d)が20になった鱗片状の銀粒子を用いるようにした。

また、実施例C2においては、上記の第1材料に、最大長 L の中央値が $3\mu\text{m}$ 、厚み d に対する最大長 L の比(L/d)が20になった鱗片状の銀粒子を用い、
上記の第2材料に、実施例A4と同じ略球状でメジアン径が $0.5\mu\text{m}$ の銀粒子を用いるようにした。

また、実施例C3においては、上記の第1材料に、実施例A4と同じ略球状でメジアン径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子を用い、上記の第2材料に、最大長 L の中央値が $0.5\mu\text{m}$ 、厚み d に対する最大長 L の比(L/d)が20になった鱗片状の銀粒子を用いるようにした。

そして、このように作製した実施例C1～C3の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 100kHz での等価直列抵抗(ESR)を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を、上記の実施例A4の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を100とした指数で下記の表7に示した。

(表7)

	第1材料の銀粒子	第2材料の銀粒子	ESR
実施例C1	鱗片状	鱗片状	65
実施例C2	鱗片状	略球状	93
実施例C3	略球状	鱗片状	95
実施例A4	略球状	略球状	100

この結果、第1材料と第2材料との少なくとも一方に鱗片状の銀粒子を用いた実施例C1～C3の各固体電解コンデンサは、第1材料及び第2材料に略球状の銀粒子を用いた実施例A4の固体電解コンデンサに比べて、 ESR が低減されており、特に、第1材料と第2材料との両方に鱗片状の銀粒子を用いた実施例C1

の固体電解コンデンサにおいては、ESRが大きく低減されていた。

(実施例C4～C7)

実施例C4～C7においては、上記の実施例C1の場合と同様に、上記の第1材料に、最大長Lの中央値が $3\mu\text{m}$ になった鱗片状の銀粒子を用いると共に、上記の第2材料に、最大長Lの中央値が $0.5\mu\text{m}$ になった鱗片状の銀粒子を用いる一方、これらの第1及び第2の鱗片状の銀粒子における厚みdに対する最大長Lの比(L/d)を変更させ、それ以外は、上記の実施例C1の場合と同様にして、実施例C4～C4の各固体電解コンデンサを作製した。

ここで、実施例C4においては、厚みdに対する最大長Lの比(L/d)が4になった第1及び第2の鱗片状の銀粒子におけるを、実施例C5においては、厚みdに対する最大長Lの比(L/d)が50になった第1及び第2の鱗片状の銀粒子を、実施例C6においては、厚みdに対する最大長Lの比(L/d)が100になった第1及び第2の鱗片状の銀粒子を、実施例C7においては、厚みdに対する最大長Lの比(L/d)が120になった第1及び第2の鱗片状の銀粒子を用いるようにした。

そして、このように作製した実施例C4～C7の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、それぞれ周波数 100kHz での等価直列抵抗(ESR)を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を、上記の実施例A4の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を100とした指数で下記の表8に示した。

(表 8)

	第1材料の銀粒子		第2材料の銀粒子		ESR
	形状	L/d	形状	L/d	
実施例C4	鱗片状	4	鱗片状	4	70
実施例C1	鱗片状	20	鱗片状	20	65
実施例C5	鱗片状	50	鱗片状	50	72
実施例C6	鱗片状	100	鱗片状	100	74
実施例C7	鱗片状	120	鱗片状	120	92
実施例A4	略球状	約1	略球状	約1	100

この結果、厚み d に対する最大長 L の比 (L/d) が $4 \sim 100$ の範囲になった第1及び第2の鱗片状の銀粒子を用いた実施例C1, C4～C6の固体電解コンデンサにおいて、ESRが大きく低減されていた。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、この発明における固体電解コンデンサにおいては、電解質層の上に陰極を設けるにあたり、メジアン径が $2 \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又はメジアン径が $1 \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を設けるようにしたため、この混合層において、メジアン径が $2 \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料の間に、導電性炭素粒子やメジアン径が $1 \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料が入り込み、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記の電解質層との密着性も向上して、その接触抵抗も低減されるようになり、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少した。

また、上記の固体電解コンデンサにおいて、上記の電解質層と上記の混合層との間にカーボン層を設けると、この混合層とカーボン層との密着性が向上して、

接触抵抗も低減されるようになり、高周波領域における等価直列抵抗がさらに減少した。

また、上記の固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層における第 1 材料や第 2 材料に用いる銀粒子に、長さに対する厚みが非常に小さい鱗片状のものをを用いると、第 1 材料の銀粒子や第 2 材料の銀粒子における接触面積を大きくなって、高周波領域における等価直列抵抗がさらに減少した。

請求の範囲

1. タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極の上に、誘電体層と、電解質層と、陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、平均粒径（メジアン径）が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を有している。
2. 請求の範囲第1項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極は、上記の電解質層と上記の混合層との間にカーボン層を有している。
3. 請求の範囲第1項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が $0.5\sim 40\text{wt}\%$ の範囲である。
4. 請求の範囲第3項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が $3\sim 40\text{wt}\%$ の範囲である。
5. 請求の範囲第1項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子は、平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を還元させたものである。
6. 請求の範囲第1項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の結着材が、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種である。
7. 請求の範囲第1項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の導電性炭素粒子が、カーボンプラック及び／又は黒鉛である。
8. 請求の範囲第1項に記載した固体電解コンデンサの製造方法において、平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子を含有する上記の混合層を設けるにあたり、混合層中に平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を含有させ、この酸化銀粒子を還元させる。
9. 請求の範囲第8項に記載した固体電解コンデンサの製造方法において、上記の酸化銀粒子を還元させるにあたり、 160°C 以上の温度で熱処理する。

10. タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極の上に、誘電体層と、電解質層と、陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、鱗片状で最大長の中央値が $2\mu\text{m}$ 以上になった銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を有している。

11. 請求の範囲第10項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極は、上記の電解質層と上記の混合層との間にカーボン層を有している。

12. 請求の範囲第10項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の鱗片状の銀粒子における厚み d に対する最大長 L の比（ L/d ）が $4\sim 100$ の範囲である。

13. 請求の範囲第10項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が $0.5\sim 40\text{wt}\%$ の範囲である。

14. 請求の範囲第13項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が $3\sim 40\text{wt}\%$ の範囲である。

15. タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極の上に、誘電体層と、電解質層と、陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、平均粒径（メジアン径）が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は鱗片状で最大長の中央値が $1\mu\text{m}$ 以下になった銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を有している。

16. 請求の範囲第15項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極は、上記の電解質層と上記の混合層との間にカーボン層を有している。

17. 請求の範囲第15項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の鱗片状の銀粒子における厚み d に対する最大長 L の比（ L/d ）が $4\sim 100$ の範囲である。

18. 請求の範囲第15項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が0.5～40wt%の範囲である。

19. 請求の範囲第18項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が3～40wt%の範囲である。

20. タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極の上に、誘電体層と、電解質層と、陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、鱗片状で最大長の中央値が2 μ m以上になった銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は鱗片状で最大長の中央値が1 μ m以下になった銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を有している。

21. 請求の範囲第20項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極は、上記の電解質層と上記の混合層との間にカーボン層を有している。

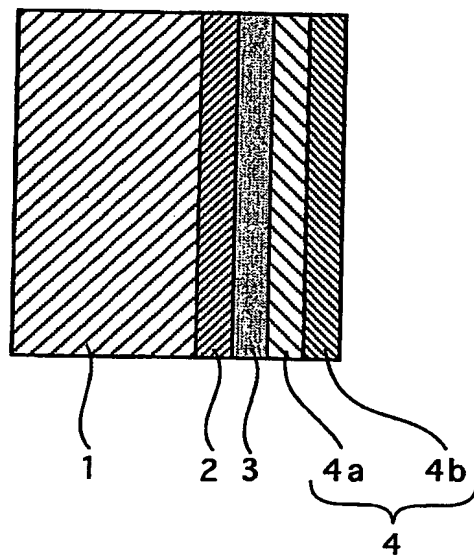
22. 請求の範囲第20項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の鱗片状になった各銀粒子における厚みdに対する最大長Lの比(L/d)が4～100の範囲である。

23. 請求の範囲第20項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が0.5～40wt%の範囲である。

24. 請求の範囲第23項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第1材料と第2材料との合計量に対する第2材料の量が3～40wt%の範囲である。

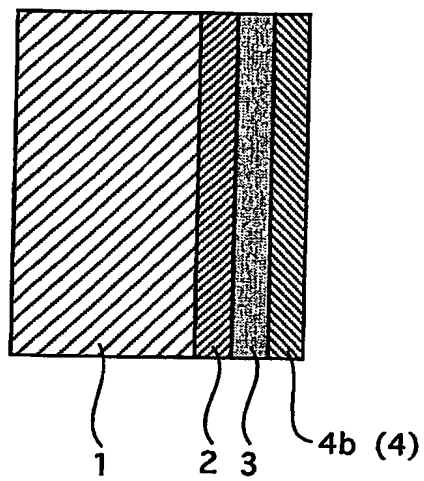
1 / 4

第 1 図



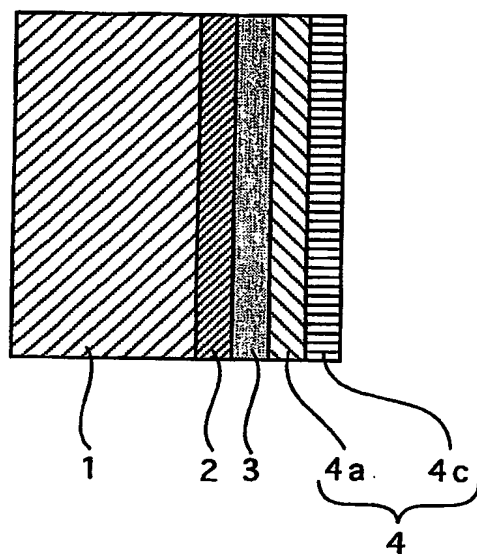
2 / 4

第 2 図



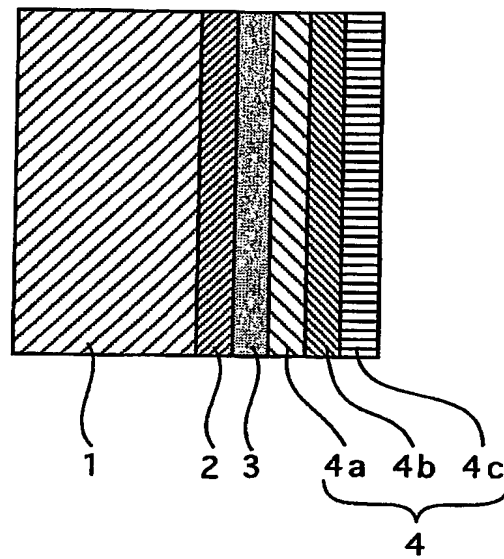
3 / 4

第 3 図



4 / 4

第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/04, H01G9/048

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/04, H01G9/048

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-161315 A (New Nippon Electric Co., Ltd.), 24 September, 1983 (24.09.83), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
A	JP 57-83022 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 May, 1982 (24.05.82), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
A	JP 2-56915 A (NEC Corp.), 26 February, 1990 (26.02.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 February, 2004 (27.02.04)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/04, H01G 9/048

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/04, H01G 9/048

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-161315 A (新日本電気株式会社) 1983. 9. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 57-83022 A (松下電器産業株式会社) 1982. 5. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2-56915 A (日本電気株式会社) 1990. 2. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次

5R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565